



DEUTSCHES

PATENTAMT

- (21) Aktenzeichen: 195 13 126.6
 (22) Anmeldetag: 7. 4. 95
 (43) Offenlegungstag: 10. 10. 96

C08 F 216/12

C 08 F 222/00

C 04 B 24/26

B 01 F 17/52

// [C08F 216/12,
 222:04,222:36,222:02,
 230:08,218:00,220:02,
 212:08,210:02,210:06,
 210:10]

DE 195 13 126 A 1

(71) Anmelder:
 SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE

(72) Erfinder:
 Albrecht, Gerhard, Dr., 83308 Trostberg, DE;
 Weichmann, Josef, Dr., 84568 Pleiskirchen, DE;
 Penkner, Johann, 83342 Tacherting, DE; Kern, Alfred,
 Dr., 84558 Kirchweidach, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
 in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 16 46 524
 DE 44 45 569 A1
 DE 43 04 109 A1
 DE 41 42 388 A1
 DE 24 03 444 A1
 EP 6 10 699 A1
 EP 6 01 536 A1
 EP 5 37 870 A1
 EP 3 79 676 A2

EP 3 73 621 A2
 EP 2 82 951 A2
 HCAPLUS Abstract: JP 06239908 A2 HCAPLUS
 Abstr., 1995:235103;
 JP 59012985 A2 HCAPLUS Abstr., 1984:425094;
 JP 58216729 A2 HCAPLUS Abstr., 1984:123919;
 JP 63023727 A2 HCAPLUS Abstr., 1989: 78108;
 JP 58047099 A2 HCAPLUS Abstr., 1983:577872;

(54) Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten

(57) Es werden Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten sowie vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindungen beschrieben sowie deren Verwendung als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement. Die Copolymere besitzen eine ausgezeichnete und lang anhaltende verflüssigende Wirkung, ohne hohe Anteile von Luftporen in die entsprechende Bindemittelmischung einzuführen und ohne hierbei Einbußen bei der Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs hinnehmen zu müssen.

DE 195 13 126 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 96 602 041/413

14/27

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten, Verfahren zur deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Copolymere als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement, zur Verbesserung der Eigenschaften der daraus hergestellten Baustoffe während des Verarbeitungs- bzw. Erhärtungsprozesses.

Es ist bekannt, daß man wäßrigen Aufschlämmungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie Tonen, Porzellanschlicker, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl, Pigmenten, Talkum, Kunststoffpulvern und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiernmitteln zusetzt. Diese in der Regel ionische Gruppen enthaltenden Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Verarbeitbarkeit speziell von hochkonzentrierten Suspensionen zu verbessern. Dieser Effekt wird gezielt auch bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit enthalten, ausgenutzt.

Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozeß notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlraumanteil im Baukörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel sind vor allem Polykondensationsprodukte auf Basis von Naphthalin- oder Alkyl-naphthalinsulfonsäuren (vgl. EP-A 214 412) bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehydharze (vgl. DE-PS 16 71 017) bekannt.

Nachteilig bei diesen Zusatzmitteln ist die Tatsache, daß ihre ausgezeichnete verflüssigende Wirkung insbesondere im Betonbau nur über eine kurze Zeitspanne bestehen bleibt. Der Abfall der Verarbeitbarkeit von Betonmischungen ("Slump-loss") in kurzer Zeit kann insbesondere dort zu Problemen führen, wo zwischen Herstellung und Einbau des Frischbetons, bspw. bedingt durch lange Förder- und Transportwege, ein großer Zeitraum liegt.

Ein zusätzliches Problem ergibt sich bei der Anwendung derartiger Fließmittel im Bergbau und im Innenbereich (Gipskartonplattentrocknung, Betonfertigteilherstellung), wo es zur Freisetzung des in den Produkten herstellungsbedingt enthaltenen toxischen Formaldehyds und damit zu beträchtlichen arbeitshygienischen Belastungen kommen kann. Aus diesem Grund wurde auch schon versucht, statt dessen formaldehydfreie Betonfließmittel aus Maleinsäuremonoestern und Styrol, bspw. entsprechend der EP-A 306 449, zu entwickeln. Die Fließwirkung von Betonmischungen kann mit Hilfe dieser Zusatzmittel über einen ausreichend langen Zeitraum aufrecht erhalten werden, jedoch geht die ursprünglich vorhandene, sehr hohe Dispergierwirkung nach Lagerung der wäßrigen Zubereitung des Fließmittels, bedingt durch die Hydrolyse des polymeren Esters, sehr schnell verloren.

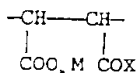
Dieses Problem tritt bei den Fließmitteln aus Alkylpolyethylenglykolallylethern und Maleinsäureanhydrid entsprechend der EP-A 373 621 nicht auf. Jedoch handelt es sich bei diesen Produkten, ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen, um oberflächenaktive Verbindungen, die unerwünscht hohe Anteile von Luftporen in die Betonmischung einführen, woraus Einbußen bei der Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffes resultieren.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, den wäßrigen Lösungen dieser Polymerverbindungen Antischaummittel, wie z. B. Tributylphosphat, Silikonderivate und verschiedene wasserunlösliche Alkohole im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt, zuzusetzen. Das Einmischen dieser Komponenten und die Aufrechterhaltung einer lagerstabilen homogenen Form der entsprechenden Formulierungen gestaltet sich auch selbst dann recht schwierig, wenn diese Antischaummittel in Form von Emulsionen zugesetzt werden.

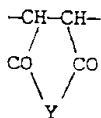
Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Polymerverbindungen bereitzustellen, welche die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweisen, sondern eine ausgezeichnete und lang anhaltende verflüssigende Wirkung besitzen, eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen und außerdem keine Luftporen einführende Eigenschaften mit sich bringen, so daß auf den Einsatz von Entschäumern bei der Anwendung der entsprechenden Produkte verzichtet werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Copolymere entsprechend Anspruch 1 gelöst. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten eine ausgezeichnete verflüssigende Wirkung besitzen, die auch über einen ausreichend langen Zeitraum aufrecht erhalten werden kann, ohne daß hierbei die anwendungstechnischen Eigenschaften der entsprechend gehärteten Baustoffe oder Baustoffteile wie Festigkeit und Beständigkeit negativ beeinflusst werden. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Copolymere eine gute Lagerbeständigkeit auf, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

Die Copolymer-Verbindungen entsprechend der vorliegenden Erfindung bestehen aus mindestens drei Baugruppen a), b) und c). Die erste Baugruppe a) stellt ein ungesättigtes Dicarbonsäure-Derivat entsprechend der Formel Ia oder Ib dar.



Ia



Ib

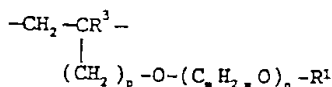
Beim Dicarbonsäure-Derivat entsprechend Formel Ia bedeutet M = Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion, ein organischer Aminrest sowie a = 1/2 oder 1, je nachdem, ob es sich beim M um ein ein- oder zweiwertiges Kation handelt.

Als ein- oder zweiwertiges Metallkation finden vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen Verwendung. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammoniumgruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C₁- bis C₂₀-Alkylaminen, C₁- bis C₂₀-Alkanolaminen, C₄- bis C₆-Cycloalkylaminen und C₆- bis C₁₄-Arylaminen. Beispiele für entsprechende Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin, Diphenylamin in der protonierten (Ammonium)-Form. Außerdem bedeutet X ebenfalls --O_aM oder --O--(C_mH_{2m}O)_n--R¹ wobei R¹ = H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der ggf. noch substituiert sein kann, m = 2 bis 4 sowie n = 0 bis 100 sein kann. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste können hierbei linear oder verzweigt sowie gesättigt oder auch ungesättigt sein.

Als bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, als bevorzugte Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste anzusehen, die insbesondere noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können. Alternativ hierzu kann X noch --NHR und/oder --NR² bedeuten, was den mono- oder disubstituierten Monoamiden der entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäure entspricht, wobei R wiederum mit R¹ identisch sein kann oder statt dessen --CO--NH₂ bedeuten kann.

Anstelle des Dicarbonsäure-Derivates entsprechend Formel Ia kann die Baugruppe a) (Dicarbonsäure-Derivat) auch in cyclischer Form entsprechend der Formel Ib vorliegen, wobei Y = O (= Säureanhydrid) oder NR² (Säureimid) darstellen kann und R² die oben bezeichnete Bedeutung besitzt.

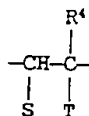
In der zweiten Baugruppe entsprechend der Formel II,



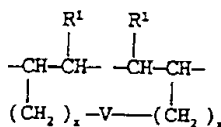
II

die sich von den Oxyalkylenglykol-Alkenylethern ableitet, bedeuten R³ wiederum Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen (der ebenfalls linear oder verzweigt bzw. auch ungesättigt sein kann), p kann Werte zwischen 0 und 3 annehmen und R¹, m und n besitzen die oben genannte Bedeutung. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten in Formel II p = 0 und m = 2 oder 3, so daß es sich um Baugruppen handelt, die sich vom Polyethylenoxid- oder Polypropylenoxid-Vinylether ableiten.

Die dritte Baugruppe c) entspricht der Formel IIIa oder IIIb



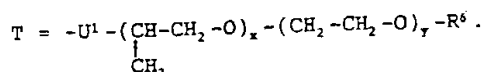
IIIa



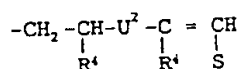
IIIb

In Formel IIIa kann R⁴ = H oder CH₃ sein, je nachdem ob es sich um Acryl- oder Methacrylsäure-Derivate handelt. S kann hierbei --H, --CO--_aM oder --COOR⁵ bedeuten, wobei a und M die oben erwähnte Bedeutung besitzen und R⁵ ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sein kann. Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest kann ebenfalls linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Die bevorzugten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffreste sind wiederum Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste und die bevorzugten Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste. Im Falle von T = --COOR⁵ ist S = COO_aM oder --COOR⁵. Für den Fall, daß T und S = COOR⁵ sind, leiten sich die entsprechenden Baugruppen von den Dicarbonsäureestern ab.

Neben diesen Esterstruktureinheiten können die Baugruppen c) noch andere hydrophobe Strukturelemente besitzen. Hierzu gehören die Polypropylenoxid- bzw. Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Derivate mit

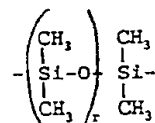


5 x nimmt hierbei einen Wert von 1 bis 150 und y von 0 bis 15 an. Die Polypropylenoxid(-Polyethylenoxid-)Derivate können hierbei über eine Gruppierung U^1 mit dem Ethylrest der Baugruppe c) entsprechend Formel IIIa verknüpft sein, wobei $U^1 = -\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2-\text{O}-$ sein kann. Hierbei handelt es sich um die entsprechenden Amid-, Vinyl- oder Äthylether der Baugruppen entsprechend Formel IIIa. R^6 kann hierbei
10 wiederum R^1 (Bedeutung von R^1 siehe oben) oder



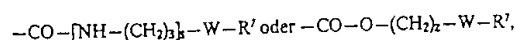
15 sein, wobei $U^2 = -\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{OCH}_2-$ bedeuten kann und S die oben beschriebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen stellen Polypropylenoxid(-Polyethylenoxid-)Derivate von den bifunktionellen Alkenylverbindungen entsprechend Formel IIIa dar.

20 Als weiteres hydrophobes Strukturelement können die Verbindungen entsprechend Formel IIIa Polydimethylsiloxan-Gruppen enthalten, was im Formelschema IIIa T = $-\text{W}-R^1$ entspricht.
W bedeutet hierbei



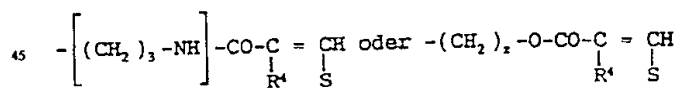
25 (nachfolgend Polydimethylsiloxan-Gruppierung genannt), R^7 kann $= R^1$ sein und r kann hierbei Werte von 2 bis 100 annehmen.

30 Die Polydimethylsiloxan-Gruppierung W kann nicht nur direkt an den Äthylrest gemäß Formel IIIa gebunden sein, sondern auch noch über die Gruppierungen



wobei

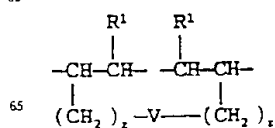
40 R^7 vorzugsweise $= R^1$ bedeutet und s = 1 oder 2 und z = 0 bis 4 sein können.
 R^7 kann außerdem noch



50 Hierbei handelt es sich um die entsprechenden difunktionellen Äthylverbindungen entsprechend der Formel IIIa, die über die entsprechenden Amid- oder Estergruppierungen miteinander verknüpft sind und wobei nur eine Äthylengruppe copolymerisiert wurde.

Ähnlich verhält es sich auch mit den Verbindungen gemäß Formel IIIa mit $T = (\text{CH}_2)_z - V - (\text{CH}_2)_z - \text{CH} = \text{CH} - R^1$, wobei z = 0 bis 4, V entweder ein Polydimethylsiloxan-Rest W oder ein $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$ Rest sein kann und R^1 die oben angegebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen leiten sich
55 von den entsprechenden Dialkenyl-phenyl-dicarbonsäureestern oder Dialkenyl-polydimethylsiloxan-Derivaten ab.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, daß nicht nur eine, sondern beide Äthylengruppen der difunktionellen Äthylverbindungen copolymerisiert wurden. Dies entspricht im wesentlichen den Baugruppen entsprechend der Formel IIIb



IIIb

wobei R¹, V und z die bereits beschriebene Bedeutung besitzen.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die Copolymere aus 10 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 1 bis 89 Mol-% Baugruppen der Formel II und 0,1 bis 10 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb bestehen. Vorzugsweise bestehen diese Copolymere aus 40 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 40 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formel II und 1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere zusätzlich noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen a), b) und c), Baugruppen, deren Monomere ein Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivat darstellt.

Vorzugsweise leiten sich die monomeren Vinyl- oder Acryl- oder Methacryl-derivate von einer Verbindung ab, die ausgewählt ist aus der Gruppe Styrol, Ethylen, Propylen, Isobuten oder Vinylacetat. Als bevorzugtes monomeres Acrylsäurederivat leiten sich die zusätzlichen Baugruppen insbesondere von Acrylsäure oder Methacrylsäure ab. Als bevorzugtes monomeres Methacrylsäure-Derivat ist Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat anzusehen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymere besteht darin, daß man die molaren Anteile der Struktureinheiten a) bis c) derart einstellen kann, daß bei den entsprechenden Copolymeren ein ausgewogenes Verhältnis von polaren zu unpolaren Gruppierungen resultiert, wodurch eine gezielte Kontrolle der oberflächeneigenschaften der entsprechenden Produkte möglich ist.

Die Anzahl der sich wiederholenden Strukturelemente ist hierbei nicht eingeschränkt, doch hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Anzahl der Strukturelemente so einzustellen, daß die Copolymere ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 200 000 aufweisen, wobei sich das gewünschte Molekulargewicht in erster Linie nach der Art des anorganischen Bindemittels (Portlandzement, Anhydrit, Gips usw.) und dem Anwendungsgebiet (Fließbeton, Anhydritestrich, Gipskartonplattenherstellung etc.) richtet.

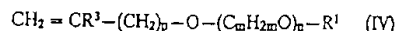
Die wäßrigen Zubereitungen der erfindungsgemäßen Copolymeren weisen aufgrund des Wechsels von hydrophilen und hydrophoben Gruppen in der makromolekularen Struktur einen Trübungspunkt auf, der bevorzugt zwischen 20 und 80°C liegt und vorzugsweise durch den Anteil des Strukturelements c) beliebig gesteuert werden kann.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Wesentlich ist hierbei, daß man 10 bis 50 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 9 bis 89 Mol-% eines Oxyalkylen- glykol-Alkenylethers und 0,1 bis 10 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert. Als ungesättigtes Carbonsäurederivat, welches zu den Baugruppen der Formel Ia bzw. Ib führt, werden vorzugsweise Maleinsäure, Maleinsäuremonoester, Maleinsäuremonoamide, Maleinsäureureide, Maleinsäureimide sowie Maleinsäureanhydrid aber auch Fumarsäure eingesetzt.

Aufgrund ihrer hydrolytischen Stabilität in wäßrigen Zubereitungen werden besonders bevorzugt Copolymere auf Basis von Maleinsäure, Maleinsäuremonoamiden und -ureiden verwendet. Anstelle der Maleinsäure oder Fumarsäure können auch deren ein- oder zweiwertige Metallsalze, vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumsalze, deren Ammoniumsalze oder deren Salze mit einem organischen Aminrest verwendet werden. Als Maleinsäuremonoester wird vor allem ein Esterderivat eingesetzt, dessen alkoholische Komponente ein Polyalkylenglykol-Derivat der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{C}_m-\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^1$, wobei R¹ = H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest (linear oder geradkettig bzw. ungesättigt) mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sowie m = 2 bis 4 und n = 0 bis 100 bedeuten.

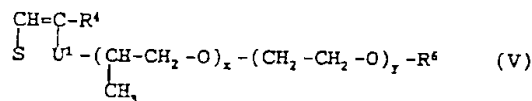
Die bevorzugten Substituenten am Arylrest sind Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen. Im Falle der Malein- oder Fumarsäuremonoamide sind die Reste R der Gruppierung $-\text{NR}^2$ mit R¹ identisch. Die ungesättigten Dicarbonsäure-Derivate werden vorzugsweise in einer Menge von 40 bis 55 Mol-% verwendet.

Die zweite erfindungswesentliche Komponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren stellt ein Oxyalkylenglykol-Alkenylether dar, der vorzugsweise in einer Menge von 40 bis 55 Mol-% eingesetzt wird. Bei den bevorzugten Oxyalkylenglykol-Alkenylethern entsprechend der Formel IV



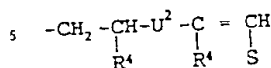
bedeuten R³ = H oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen und p = 0 bis 3, R¹, in und n besitzen die bereits oben genannte Bedeutung. Als besonders vorteilhaft hat sich hierbei die Verwendung von Polyethylenglykolmonovinylether (p = 0 und m = 2) erwiesen, wobei n vorzugsweise Werte zwischen 2 und 15 besitzt.

Als dritte erfindungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppen c) wird vorzugsweise 1 bis 5 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung eingesetzt. Als bevorzugte vinylische Polyalkylenglykol-Verbindungen werden Derivate entsprechend der Formel V verwendet,



wobei S vorzugsweise -H oder COO₄M und U¹ = -CO-NH-, -O- oder -CH₂O- sein können, d. h. es handelt sich um die Säureamid-, Vinyl- oder Allyl-ether der entsprechenden Polypropylenglykol- bzw. Polypropy-

lenglykol-Polyethylenglykol-Derivate. Die Werte für x sind 1 bis 150 und für y = 0 bis 15. R⁶ kann entweder wiederum R¹ sein oder

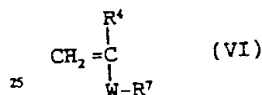


bedeuten, wobei

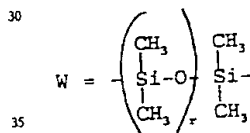
10 U² = -NH-CO-, -O- sowie -OCH₂- und S = -COO₂M und vorzugsweise -H ist.
Im Falle von R⁶ = R¹ und R¹ vorzugsweise H handelt es sich um die Polypropylenglykol-(Polyethylenglykol)-Monamide bzw. Ether der entsprechenden Acryl- (S = H, R⁴ = H), Methacryl- (S = H, R⁴ = CH₃) oder Maleinsäure- (S = COO₂M - R⁴ = H)-Derivate. Beispiele für solche Monomere sind Maleinsäure-N-(methylpolypropylenglykol)-monamid, Maleinsäure-N-(methoxy-polypropylenglykol-polyethylenglykol)-monamid,

15 Polypropylenglykol-vinylether und Polypropylenglykol-allylether.
Im Falle von R⁶ ≠ R¹ handelt es sich um bifunktionelle Vinylverbindungen, deren Polypropylenglykol-(Polyethylenglykol)-Derivate über Amid- oder Ethergruppen (-O- bzw. -OCH₂-) miteinander verbunden sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure, Polypropylenglykoldiacrylamid, Polypropylenglykoldimethacrylamid, Polypropylenglykoldivinylether, Polypropylenglykoldiallylether.

20 Als bevorzugte vinyliche Polysiloxan-Verbindung werden Derivate entsprechend der Formel VI verwendet,



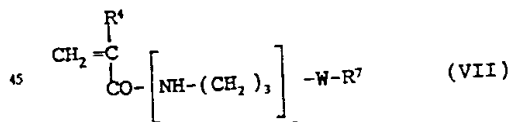
wobei R⁴ = -H und CH₃,



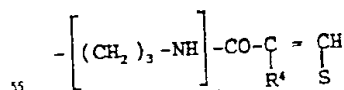
und r = 2 bis 100

und R⁷ bevorzugt = R¹ ist. Beispiele für solche Monomere sind Monovinylpolydimethylsiloxane.

40 Als weitere vinyliche Polysiloxan-Verbindung kommen Derivate entsprechend der Formel VII in Frage,



50 wobei s = 1 oder 2 sein kann, R⁴ und W die oben genannte Bedeutung besitzen und R⁷ entweder = R¹ oder aber

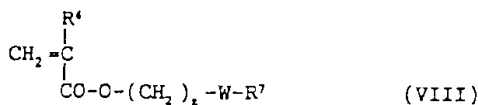


sein kann und S vorzugsweise Wasserstoff darstellt.

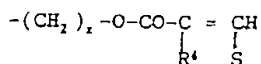
Beispiele für solche Monomere mit einer Vinylfunktion (R⁷ = R¹) sind Polydimethylsiloxanpropylmaleinamid-
50 säure oder Polydimethylsiloxandipropylaminomaleinamidsäure. Im Falle von R⁷ ≠ R¹ handelt es sich um Divinylverbindungen wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(propylmaleinamidsäure) oder Polydimethylsiloxan-bis-(dipropylaminomaleinamidsäure).

Als weitere vinyliche Polysiloxan-Verbindung kommt ein bevorzugtes Derivat entsprechend der Formel VIII in Frage,

65



wobei x 0 bis 4 sein kann und R^4 bzw. W die oben genannte Bedeutung besitzen. R^7 kann entweder R^1 oder aber



sein, wobei S bevorzugt Wasserstoff bedeutet. Beispiele für solche monovinylischen Verbindungen ($\text{R}^7 = \text{R}^1$) sind Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-methacrylat).

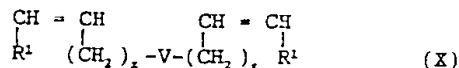
Im Falle von $\text{R}^7 \neq \text{R}^1$ handelt es sich um Divinylverbindungen wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat).

Als vinylische Esterverbindung im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Derivate entsprechend der Formel IX eingesetzt,



wobei $\text{S} = \text{COO}_2\text{M}$ oder $-\text{COOR}^5$ bedeuten und R^5 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen sowie ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sein kann. a und M besitzen die oben genannte Bedeutung. Beispiele für solche Esterverbindungen sind Di-*n*-butylmaleinat bzw. -fumarat oder Mono-*n*-butylmaleinat bzw. -fumarat.

Desweiteren können auch Verbindungen entsprechend der Formel X eingesetzt werden,



wobei x wiederum 0 bis 4 sein kann und R^1 die bereits bekannte Bedeutung besitzt. V kann hierbei W (also eine Polydimethylsiloxan-Gruppierung) sein, was einer Dialkenylpolydimethylsiloxan-Verbindung wie z. B. Divinylpolydimethylsiloxan entspricht. Alternativ hierzu kann V auch $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$ sein. Diese Verbindungen stellen Dialkenylphthalsäure-Derivate dar. Ein typisches Beispiel für solche Phthalsäure-Derivate ist Diallylphthalat.

Die Molekulargewichte der Verbindungen, welche die Baugruppe c) bilden, können in weiten Grenzen variiert werden und liegen vorzugsweise zwischen 150 und 10 000.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den Formeln I, II und III eines Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivates einpolymerisiert. Als monomeres Vinylderivat findet bevorzugt Styrol, Ethylen, Propylen, Isobuten oder Vinylacetat Verwendung, als monomeres Acrylsäurederivat wird bevorzugt Acrylsäure oder Methacrylat eingesetzt, während als monomere Methacrylsäure-Derivate schließlich bevorzugt Methacrylsäuremethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat herangezogen werden.

Die Copolymere entsprechend der vorliegenden Erfindung können nach den üblichen Methoden hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß man erfindungsgemäß ohne Lösemittel oder aber in wäßriger Lösung arbeiten kann. In beiden Fällen handelt es sich um drucklose und daher sicherheitstechnisch unbedenkliche Reaktionen.

Wird das Verfahren in wäßriger Lösung durchgeführt, so erfolgt die Polymerisation bei 20 bis 100°C mit Hilfe eines üblichen Radikalstarters, wobei die Konzentration der wäßrigen Lösung vorzugsweise auf 30 bis 50 Gew.-% eingestellt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die radikalische Polymerisation hierbei im sauren pH-Bereich durchgeführt werden, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 6,5, wobei auf die herkömmlichen Initiatoren wie H_2O_2 zurückgegriffen werden kann, ohne daß es zu einer befürchteten Etherspaltung kommt, wodurch die Ausbeuten sehr stark beeinträchtigt würden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise so gearbeitet, daß das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat in teilneutralisierter Form in wäßriger Lösung, bevorzugt zusammen mit dem Polymerisationsinitiator, vorgelegt wird und die übrigen Monomeren zudosiert werden, sobald die erforderliche Reaktionstemperatur in der Vorlage erreicht. Separat zugegeben werden die Polymerisations-Hilfsmittel, welche die Aktivierungsschwelle des vorzugsweise peroxidischen Initiators senken können, so daß die Copolymerisation bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen kann. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat als auch der Radikalbildner in separaten oder gemeinsamen Zuläufen der Reaktorvorlage zudosiert werden, wodurch das Problem der Wärmeabführung in idealer Weise gelöst werden kann.

DE 195 13 126 A1

74,6 g 20%iger wäßriger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,40 eingestellt. Es resultierte eine dunkelbraune wäßrige Lösung, die einen Feststoffgehalt von 37,7 Gew.-% aufwies.

Beispiel 12

- 5 Nach einer lösemittelfreien Variante gemäß Beispiel 11 wurde ein Copolymerisat aus
- 150,0 g (0,300 Mol) Methylpolyethylenglykolmonovinylether (MW 500) und
32,7 g (0,334 Mol) Maleinsäureanhydrid
- 10 hergestellt, welches in einer polymeranalogen Umsetzung mit
- 9,1 g (0,005 Mol) Polymethoxypropylen-block-äthylen-block-propylen-glykolamin (32 PO + 3 EO) (MW 2000)
- 15 bei 90° C umgesetzt wurde.
- Nachdem das Produkt mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert worden war, verblieb eine dunkelrot gefärbte trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 39,0 Gew.-%.

Beispiel 13

- 20 Beispiel 12 wurde wiederholt mit
- 9,1 g (0,015 Mol) eines aminterminierten monofunktionellen Blockcopolymerisats aus 9 PO-Einheiten und einer EO-Einheit (M = 600 g/Mol)
- 25 Der Feststoffanteil der erhaltenen rotbraunen trüben Lösung betrug 38,7 Gew.-%.

Beispiel 14

- 30 Anstelle des Blockcopolymerisats in Beispiel 12 wurden 9,1 g (0,005 Mol) eines difunktionellen Polyoxypropylen-glykol-amins (MW 2000) verwendet. Das tiefbraun gefärbte Endprodukt enthielt 39,6 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 15

- 35 In einer lösemittelfreien Variante wurden
- 116,9 g (0,334 Mol) Methylpolyethylenglykolmonoallylether (MW 350)
32,7 g (0,334 Mol) Maleinsäureanhydrid
- 40 bei einer Reaktionstemperatur von 90° C nach einem Zulaufverfahren polymerisiert und im Anschluß daran nachträglich bei 95° C mit 2,5 g (0,0025 Mol) Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-amin) (MW 1000) umgesetzt. Es resultierte eine goldgelbe Polymerschmelze, die nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert wurde. In der hellgelben wäßrigen Lösung des Endproduktes wurden 35,2 Gew.-% Feststoff gefunden.

Vergleichsbeispiel 1

Käufliches Betonfließmittel Melment L 10 auf der Basis eines sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Polykondensates.

Vergleichsbeispiel 2

Kommerziell erhältlicher Superverflüssiger LOMAR D für hydraulische Bindemittel enthaltende Baustoffmischungen auf der Basis eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensationsproduktes.

Vergleichsbeispiel 3

Handelsübliches Copolymerisat Narlex LD 36 V auf Basis eines Copolymerisats aus Acrylsäure/Acrylsäurehydroxyalkylester.

Vergleichsbeispiel 4

Maleinsäuremonoester-Styrol-Copolymerisat mit der Handelsbezeichnung POZZOLITH 330 N.

Vergleichsbeispiel 5

- 65 Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch ohne die dort verwendete Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW 2000).

Die wäßrigen Copolymerisat-Zubereitungen wurden einer vergleichenden Testung als Fließmittel für zementhaltige Feststoffsuspensionen unterzogen, um ihre gegenüber herkömmlichen Fließmitteln verbesserten Eigenschaften nachzuweisen.

Anwendungsbeispiel 1

5

900 g Portlandzement PZ 35 Kiefersfelden wurden mit 1 350 g Normensand (Grobanteil : Feinanteil = 2 : 1) und 405 g Wasser (Wasser-Zement-Verhältnis = 0,45), welches die erfindungsgemäßen bzw. die Vergleichsprodukte in gelöster Form enthielt, normgerecht angerührt. In Abhängigkeit von der Wirksamkeit der einzelnen Produkte wurde die Dosierung so gewählt, daß vergleichbare Konsistenzen resultierten.

10

Die Fließmaße der Zementmörtel wurden über einen Zeitraum von 60 Minuten ermittelt. Hierzu wurde eine Edelstahl-Fließrinne von 80 cm Länge mit Einfülltrichter (1 000 ml Füllmenge) verwendet.

Die verflüssigende Wirkung eines Fließmittels ist umso besser, je größer die Wegstrecke ist, die von einer konstanten Frischmörtelmenge innerhalb eines Zeitraums von 120 Sekunden nach Öffnen des gefüllten Trichters zurückgelegt wird. Gleichzeitig wurde von den hergestellten Baustoffmischungen eine Bestimmung des Luftgehaltes durchgeführt.

15

Die Ergebnisse dieser vergleichenden Testung sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 195 13 126 A1

Tabelle 1

5	Zusatz- mittel	Feststoff [Gew.-%]	Dosierung [Gew.-% ¹⁾]	Fließmaß in mm nach			Luft [Vol.-%]
				10 min.	30 min.	60 min.	
	Bsp. 1	37,4	0,20	540	540	540	2,9
10	Bsp. 2	35,5	0,20	590	600	600	3,7
	Bsp. 3	33,7	0,20	570	560	530	3,0
15	Bsp. 4	37,6	0,20	510	470	460	3,0
	Bsp. 5	36,4	0,20	560	560	550	3,4
20	Bsp. 6	36,2	0,20	570	560	560	3,6
	Bsp. 7	36,5	0,20	620	620	610	3,4
	Bsp. 8	36,5	0,20	600	620	600	4,3
25	Bsp. 9	29,4	0,25	560	560	560	3,0
	Bsp. 10	31,7	0,25	560	520	500	3,0
30	Bsp. 11	37,7	0,20	600	680	700	3,5
	Bsp. 12	39,0	0,20	650	660	660	2,9
35	Bsp. 13	38,7	0,20	630	630	630	2,9
	Bsp. 14	39,6	0,20	600	600	600	3,2
	Bsp. 15	35,2	0,20	570	570	560	4,2
40	Vgl. 1	40,5	0,50	340	220	190	1,8
	Vgl. 2	37,0	0,50	570	520	410	3,7
45	Vgl. 4	33,3	0,25	580	520	490	2,9
	Vgl. 5	35,8	0,20	580	590	590	10,9

W/Z = 0,45

¹⁾ bezogen auf Zementgehalt PZ 35 Kiefersfelden

Anwendungsbeispiel 2

Normgemäß werden in einem Betonzwangsmischer 5,3 kg Portlandzement (PZ 35 Kiefersfelden) mit 33,0 kg Zuschlägen (Sieblinie 0 bis 32 mm) und 2,65 kg Wasser (abzüglich des Wassers aus dem Zusatzmittel) vermischt. Die wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäßen bzw. der Vergleichsprodukte wurden zugesetzt und 10 bzw. 40 Minuten nach Zugabe der Fließmittel erfolgte die Bestimmung des Ausbreitmaßes nach DIN 1048 (Doppelbestimmungen).

Im Anschluß an die Messung der Ausbreitmaße wurden Prüfkörper mit 15 × 15 × 15 cm Kantenlänge hergestellt und die Druckfestigkeit nach 24 Stunden sowie der Luftporenanteil bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Betontestung nach DIN 1048

Zusatz- mittel	Dosierung [Gew.-%]	Ausbreitmaß in mm nach		Rohdichte [kg/m ³]	Luft [Vol.-%]	24-h- Festigkeit [N/mm ²]	
		10 min.	30 min.				
Bsp. 1	0,24	560	500	2,48	2,0	9,6	10
Bsp. 2	0,22	575	513	2,46	2,8	7,8	
Bsp. 3	0,24	555	495	2,47	2,4	8,8	15
Bsp. 4	0,26	550	545	2,49	1,6	9,6	
Bsp. 5	0,22	560	510	2,47	2,5	9,4	20
Bsp. 6	0,22	570	500	2,46	2,7	9,0	
Bsp. 7	0,23	575	495	2,45	3,2	8,3	25
Bsp. 8	0,25	575	500	2,49	1,8	7,9	
Bsp. 9	0,26	555	520	2,46	2,8	7,7	
Bsp. 10	0,26	550	500	2,47	2,6	9,3	30
Bsp. 11	0,21	585	520	2,45	3,4	9,8	
Bsp. 12	0,20	580	525	2,48	2,0	10,5	35
Bsp. 13	0,20	580	530	2,49	1,5	9,9	
Bsp. 14	0,21	575	515	2,47	2,5	9,4	40
Bsp. 15	0,20	540	550	2,45	3,3	6,4	
Vgl. 1	0,46	545	455	2,50	1,1	14,5	
Vgl. 2	0,37	540	385	2,50	1,5	16,4	45
Vgl. 3	0,23	540	435	2,46	2,8	10,6	
Vgl. 5	0,24	555	485	2,35	7,1	5,0	50

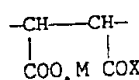
W/Z = 0,50

1) bezogen auf Zementgehalt PZ 35 Kiefersfelden

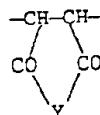
Patentansprüche

1. Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten bestehend aus

a) 10 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib

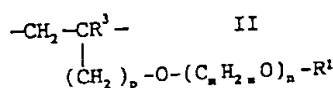


Ia

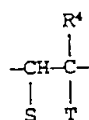


Ib

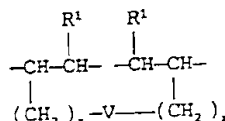
wobei M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion, organischer Aminrest
 $a = 1/2$ oder 1
X = ebenfalls O_aM oder $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-$ mit R^1 mit $R^1 = \text{H}$, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, in = 2 bis 4, n = 0 bis 100,
 $-\text{NHR}^2$ und/oder $-\text{NR}^2$ mit $R^2 = R^1$ oder $-\text{CO}-\text{NH}_2$
sowie
Y = O, NR^2 bedeuten
b) 1 bis 89 Mol-% Baugruppen der Formel II



worin $R^3 = \text{H}$, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen
 $p = 0$ bis 3
und R^1 , in, n oben genannte Bedeutung besitzen sowie
c) 0,1 bis 10 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb

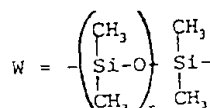
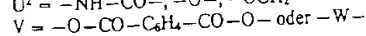
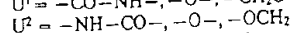
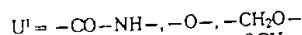
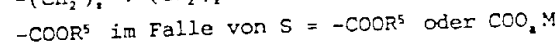
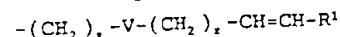
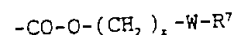
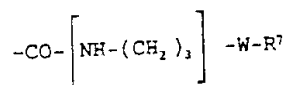
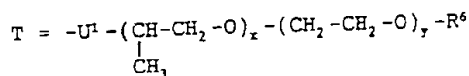


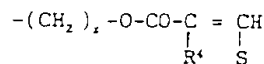
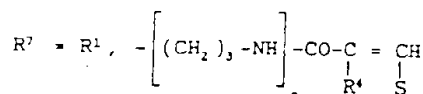
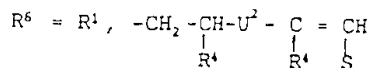
IIIa



IIIb

wobei
 $S = -\text{H}$, $-\text{COO}_a\text{M}$, $-\text{COOR}^5$



R⁴ = H, CH₃R⁵ = aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen

r = 2 bis 100,

s = 1, 2,

x = 1 bis 150,

y = 0 bis 15,

z = 0 bis 4

bedeuten.

2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 40 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 40 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formel II und 1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb bestehen.
3. Copolymere nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß M ein ein- oder zweiwertiges Metallkation ausgewählt aus der Gruppe Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen bedeutet.
4. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle von R¹ = Phenyl der Phenylrest noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäure-Gruppen substituiert ist.
5. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel II p = 0 und m = 2 bedeuten.
6. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen der Formeln I, II und III, Baugruppen enthält, deren Monomere ein Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivat darstellen.
7. Copolymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als monomeres Vinylderivat Styrol, Ethylen, Propylen, Isobuten oder Vinylacetat verwendet wurde.
8. Copolymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als monomeres Acrylsäure-Derivat Acrylsäure oder Methylacrylat eingesetzt wurde.
9. Copolymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als monomeres Methacrylsäure-Derivat Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat herangezogen wurde.
10. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 200 000 aufweisen.
11. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man 10 bis 50 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 9 bis 89 Mol-% eines Oxyalkylenglykolalkenylethers und 0,1 bis 10 Mol-% einer vinylistischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindung mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man 40 bis 55 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 40 bis 55 Mol-% eines Oxyalkylenglykolalkenylethers und 1 bis 5 Mol-% einer vinylistischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindung einsetzt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß man noch zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den Formeln I, II und III eines Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivats copolymerisiert.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C durchführt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der wäßrigen Lösung 30 bis 50 Gew.-% beträgt.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation ohne Lösemittel mit Hilfe eines radikalischen Starters bei Temperaturen von 20 bis 150°C durchführt.
17. Verwendung der Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Zusatzmittel für wäßrige Suspensionen auf Basis von anorganischen Bindemitteln, insbesondere Zement, Kalk, Gips.
18. Verwendung der Copolymeren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels eingesetzt werden.

